# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-151995

(43) Date of publication of application: 18.06.1993

(51)Int.CI.

H01M 10/40 H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number: 03-315717

(71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO

LTD

(22)Date of filing:

29.11.1991

(72)Inventor: YAMAURA JUNICHI

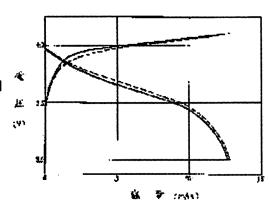
**NISHIKAWA YUKIO** 

# (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To give excellent anti-overdischarge characteristics to a cylindrical nonaqueous electrolyte secondary battery, which uses LiCoO2 to a main active material of positive electrode and a carbonaceous material to a negative electrode.

CONSTITUTION: An aux. active material having a low discharge potential is added to a positive electrode and Li dischargeable is previously held in a negative electrode, and thereby the potentials of the positive and negative electrodes at the time of overdischarge are controlled to keep the potential of each electrode in a stable region, which achieves suppression of deterioration due to overdischarge.



### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

13.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3252414

[Date of registration]

22.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平5-151995

(43)公開日 平成5年(1993)6月18日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | FΙ | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|----|--------|
| H 0 1 M 10/40            | Z    |        |    |        |
| 4/02                     | С    |        |    |        |
| 4/58                     |      |        |    |        |

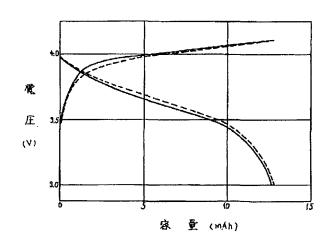
|          |                  | 審査請求 未請求 請求項の数5(全 8 頁)  |  |
|----------|------------------|---|--|
| (21)出顧番号 | 特願平3-315717      | (71)出願人 000005821<br>松下電器産業株式会社                                       |  |
| (22)出願日  | 平成3年(1991)11月29日 | 大阪府門真市大字門真1006番地<br>(72)発明者 山浦 純一<br>大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器<br>産業株式会社内 |  |
|          |                  | (72)発明者 西川 幸雄<br>大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器<br>産業株式会社内                     |  |
|          |                  | (74)代理人 弁理士 小鍜治 明 (外2名)   |  |

## (54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

#### (57)【要約】

【目的】 正極の主活物質にLiCoO2、負極に炭素 質材料を用いる円筒形非水電解液二次電池において、耐 過放電性にすぐれた電池を提供する。

【構成】 正極に放電電位の低い副活物質を添加し、負 極に放電可能なLiを予め保持させた構成とすること で、過放電時の正、負極の電位を制御し、安定な電位領 域に電極の電位を保ち、過放電による劣化が抑制でき る。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】LiCoO₂からなる正極と炭素質材料からなる負極を用いた非水電解液二次電池であり、 正極は主活物質であるLiCoO₂以外にLiに対して 3V以下の放電電位を有する副活物質を含み、

負極は放電可能なLiを、炭素質材料中に含んだ構成を 有する非水電解液二次電池。

【請求項2】負極に予め含ませたLi量が容量換算で負極の炭素質材料1g当たり20mAh以上である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】副活物質が、一般式LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>で表わされるLi含有酸化物の少なくともいずれかである請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】副活物質が一般式MnO₂、Nb₂O₅、TiO₄で表わされる酸化物である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】負極に放電可能なLiを含ませる手段が、 負極の一部に予め金属Liを貼付し、これを電位差ある いは濃度差によって拡散させる請求項1記載の非水電解 液二次電池。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は非水電解液二次電池、特にLiCoOzを正極の活物質に用い、負極に炭素質材料を用いた電池の特性改良に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小形・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高い。このような点で非水系二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧・高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】特に最近、LiCoOzを正極活物質とし、負極に炭素材を用いた電池系が、高エネルギー密度をもったリチウム二次電池として注目を集めている。この電池系の特徴は、電池電圧が高い(LiCoOzがLiに対して4Vの高電圧を有するため)ことと、正、負極ともに活物質のインターカレーション1デインターカレーション反応を利用しているところにある。特に、負極に金属Liを用いていないので、デンドライト状Liの析出に短絡等が生じなく、安全性が高まり、急速充電も期待できるものである。

### [0004]

【発明が解決しようとする課題】一般に、この種の二次 電池には基本的に高出力、高容量で長寿命であることが 要望されている。最近の電子機器の高機能化にともな い、機器を使用していない状態でもメモリーバックアッ プや他の制御回路のコントロールで電力を消費するもの が増えてきた。すなわち、電池を機器に装着したまま放 置すると電池は放電し続け、容量が尽きて電池電圧は最終的にOVに達することになる。従って、電池は、このような放電(過放電と呼んでいる)を経験した後でも再び充電することによって回復するものでなければ実用性が低い。ところが、LiCoOzを正極に用い、炭素質材料を負極に用いたリチウム二次電池の場合、このような過放電を行なうと、再び充放電しても元の容量に回電池系のLi源はLiCoOz中に含まれるLiのみであり、充電でそのLiが負極炭素中に移動し、放電で再び正極に戻る反応機構を有するが、過放電時には負極から移動すべきLiがなくなり、負極がきわめて貴な電位にまで立ち上がることがわかった。

【0005】そのため、負極の劣化が起こり、再び充放電しても元の容量に回復せず、電池容量が低くなることがわかった。そこで、負極の電位をより卑なレベルに抑える手段として、特開平2-265167号公報でLiMoO3等の既にLiを含み、かつLiCoOzより卑な放電電位を有する酸化物を正極に添加する手法が開示された

【0006】しかしこの手法でもLi源はやはり予め正極中に含まれるLiのみであり、過放電時には負極から移動すべきLiがなくなり、負極が貴な電位に立ち上がることは防ぎえないことは明白である。ただ、この手法でも過放電劣化の抑制に多少の効果が見られたが、これは添加した低電位添加物との混成電位で正極の平衡電位が若干下がったためだと考えられる。しかし、その効果は十分とはいえず、過放電状態のまま1カ月以上長期放置すると、その劣化の程度は無添加のものと変わらなくなった。

【0007】本発明はこのような課題を解決するもので、長期の過放電を経験しても、再び充放電することにより元の容量を維持できるものとすること、すなわち過放電劣化を十分に抑制し、良好な充電回復性をもたせることを目的とするものである。

#### [0008]

【課題を解決するための手段】本発明はLiCoO₂からなる正極と、炭素質材料からなる負極を用いる非水電解液二次電池で、正極が主活物質であるLiCoO₂以外にLiに対して3V以下の放電電位を有する副活物質を含み、負極は放電可能なLiを予め炭素質材料中に含む構成としたものである。さらに好ましくは、負極に予め含まれるLiの容量を負極に炭素質材料1g当たり20mAh以上とするものである。また、副活物質としては、LiMn₂O₄、Li₂NoO₄、Li₂SnO₃、Li₃NbO₄等のLi含有酸化物、またはMnO₂、Nb₂O₅、TiO₂等の酸化物が好ましい。さらに、負極の炭素質材料中にLiを予め含ませる構成が、負極板の一部に予め金属Liを貼付し、これを電位差あるいは濃度差によって炭素質材料中に拡散させるという

ものである。

[0009]

【作用】LiCoOzからなる正極と、炭素質材料から なる負極と、有機電解質からなるリチウム二次電池を充 放電した後、抵抗を接続して過放電すると、Li参照極 基準での、正、負極それぞれの電位挙動は図1に示すよ うになる。正、負極が等電位(電池電圧がOV)になっ た時点で正、負極ともLiに対して3. 3 V近くの電位 に達していることがわかる。正極は通常この付近の電位 で使われており、問題はないと考えられるが、負極は通 常Liに対して1V以下の電位で使われているので、過 放電により負極の電位がこのように極めて貴な電位に維 持されることは問題である。そこで、負極の電位と電池 性能劣化の関係を定電位ステップ方式で調べた結果、し iに対して3Vを超えると、負極の容量特性が著しく劣 化することがわかった。したがって、正、負極が等電位 (電池電圧が0V) になった時点でのその電位をより卑 な電位 (3 V以下) に維持することができれば、過放電 劣化を抑制できると考えられる。

【0010】特にこの電池系の場合、電池構成時には負 極はLiを含まず、充電によってこの電池系内の唯一の Li源である正極のLiCoOzからLiが負極炭素中 へ移動し、放電で再びLiが正極へ戻る電池反応機構を 利用するものであるので、過放電時には負極からLiが 実質上失われて負極電位が貴に立ち上がると同時に、正 極へ戻るべきLiが実質上なくなるために正極は放電で きず貴な電位に維持される。したがって、正、負極が等 電位(電池電圧がOV)になった時点で、その電位をよ り卑な電位 (3 V以下) に維持するためには、負極へ予 めLiを付与した状態を構成することで負極電位を卑に 維持するとともに、そのLi分で正極を放電する手段が 考えられる。ところが、予め負極にLiを付与すると、 過放電時には図2に示すように負極電位は卑な電位に維 持できるものの逆に正極がかなり卑な電位にまで落ち込 むため、正極の劣化現象が起こることがわかった。別 途、正極の劣化電位を調べた結果、1.5 V以下の電位 になると正極は著しく劣化することがわかった。そこ で、Liを付与する量を制御して過放電時における正極 電位を1.5 V以上に保ち、かつ負極の電位を3.0 V 以下とすることを試みた。その結果、過放電で図2の正 極の電位曲線上の点Aと点Bの間に負極の電位が到達す るようにすれば良いことがわかった。しかし、この手法 は実験的には可能であるが、わずかなLi量の変化で急 激な電位勾配を発現する領域に負極電位を到達させるこ とは、Li付与量に加えて正、負極の容量バランスのき わめて髙精度な制御が必要であり、これを多少のばらつ きが発生する実用電池で実現することはほとんど不可能

【0011】本発明はこのような問題点を解決するもので、負極炭素質材料へのLiの付与と、正極への3V以

下の放電電位を有する副活物質の添加とで、過放電時の電位を制御しようというものである。本発明の電池で過放電を行った場合、過放電時における負極電位の立ち上がりは付与したLiの分だけ放電後方にシフトするが、そのLi分で正極に添加した3V以下の放電電位を有する副活物質の放電を確保しうるため、その電位挙動は図3のようになる。すなわち、低い放電電位を有する副活物質の放電途中に立ち上がった負極電位を到達させるため、電池電圧が0Vとなる時点(図3中点C)での、両極の電位は副活物質の放電平坦部の電位近傍に制御できる。

【0012】さらに、副活物質の放電平坦部をある程度確保しておけば、負極へのLiの付与量や正、負極の容量パランスによるばらつきで正、負極の等電位到達点が多少前後しても、無理なく目的の電位範囲に制御することができる。

【0013】また、負極へLiを予め含ませるLi付与 手段としては、予めLiをインターカレートした炭素質 材料で負極を構成する方法、負極を予め電気化学的に化 成してLiをインターカレートする極板化成法等が完成 度の高い方法として既に提案されているが、いずれも極 板製造上の困難さや工程の繁雑さの観点から実用的では ない。

【0014】本発明の手段は電池構成以前に負極の一部に金属Liを貼付し、これを拡散させるというもので、例えば極板に金属LI片を単に圧着するなどで実現でき、簡便さの点ですぐれている。さらに、過放電に対する効果も上記完成度の高い方法と比較してほとんど変わらなかった。これは負極に貼付した金属Liが注液後の電解液との接触で炭素質材料との間で局部電池を構成し、電気化学的に金属Liが炭素質材料中にインターカレーションし、ほぼ上記と同様の完成度の高い状態を保つようになるためと考えられる。

[0015]

【実施例】以下、図面とともに本発明の実施例を説明する。

【0016】(実施例1)図4は本発明の実施例に用いたコイン形電池の縦断面図である。図4において、正極1は活物質に導電材である炭素粉末を活物質に対して5重量%、結着材であるポリ四フッ化エチレン樹脂粉末を活物質に対して7重量%混合し、これを正極ケース2の内側にスポット溶接で固定したチタンネット3上にプレス成型したものである。また、負極4は炭素質材料、

(ここではピッチ系球状黒鉛を用いた)の粉末に結着材であるポリアクリル酸系樹脂粉末を炭素質材料に対して5重量%混合したもので、封口板5の内側にスポット溶接で固定したステンレスネット6上にプレス成型したものである。そして、これら正、負極の間にポリプロピレン製セパレータ7を配し、適量の電解液8を注入すると共にポリプロピレン製のガスケット9を介してケース2

で封口板5を密封し、直径20ミリ、高さ1.6ミリの 完成電池とした。なお、電解液には1モルの過塩素酸リ チウムを炭素プロピレンと炭酸エチレンとの混合溶媒1 1中に溶かしたものを用いた。この電池は試作直後は放 電状態にあり、充電から開始する。

【0017】図5中の破線で示した曲線は、従来の電池 (正極に副活物質を含まず、負極もLiの付与のないも の) の場合における2mAの定電流充放電を充電終止電 圧を4.1V、放電終止電圧3.0Vに設定して行なっ た時の10サイクル目の充放電電圧特性である。この電 池の場合、放電平均電圧は3. 7 Vであった。そこでま ず、従来の電池の過放電にともなう電池性能の劣化程度 について検討した。過放電は、上記条件で10サイクル の充放電を行なった後、放電状態で電池を取り出し、こ れを50Ωの抵抗負荷で放電し、0Vに達した後に抵抗 を接続したままさらに10日間放置するというものであ る。この過放電を10サイクル目に経験させた後、再び 充放電を行なった結果、その充放電電圧特性は図5の実 線1で示すように容量が20%近く低下した。そして、 さらにサイクルをくり返しても容量が低下したままであ った。従って、この電池は過放電を経験することによっ て、容量特性が劣化するものであることがわかった。

【0018】(実施例2)正極に副活物質を加えた電池についてその実施例を示す。正極中にLiCoO₂に加えてLiMn₂O₄を5モル%混合した活物質を用い、実施例1と同様のコイン形電池を試作した。実施例1と同様の過放電を含む試験を行なった場合の過放電後の充放電電圧特性は、図5中の実線2のように副活物質を含まない電池と比較して向上した。

【0019】ところが、過放電状態での放置を1カ月とした長期間過放電の後では充放電電圧特性は図5中の実線3に示すように容量劣化が大きくなり、その後のサイクルでも回復することはなかった。従って、正極に副活物質を含ませる手法は効果はあるが、その効果の持続性に問題があることがわかった。

【0020】さらに、副活物質としてLi<sub>2</sub>MoOA等の他のLi含有酸化物を用いた場合、上記とほぼ同様の結果が得られた。また、副活物質としてMnO<sub>2</sub>等のLiを含まない酸化物を用いた場合、副活物質を添加しない実施例1で示した電池の特性と変わらず、全く過放電に対する効果はなかった。

【0021】(実施例3)正極に副活物質を加え、負極にLiを予め付与した本発明の電池について示す。正極はLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を添加した上記実施例と同じものを用い、負極は極板を電気化学的に化成することによってLiを付与した。なお化成量は正極中に含まれる副活物質の放電容量から、計算上図3のように負極電位が立ち上がり、副活物質の放電途中に到達する設計とした。この電池で上記実施例2と同様の過放電状態での放置を1カ月とした長期間放電を含む試験を行なった。

【0022】この本発明の電池の場合、長期過放電にもかかわらず図6に示したように過放電直前の放電電圧特性(図中破線)と、過放電を経験した後の放電電圧特性(図中実線)とに大きな差異はなく、過放電特性に対して効果が大きいことは明らかである。

【0023】さらに、その後サイクルをくり返しても容 量が低下することもなかった。また、副活物質としてL i<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>等の他のLi含有酸化物を用いた場合もその 放電容量の違いで多少のバランス設計の変更を必要とす るものの、過放電に対する効果は上記と同様にすぐれた ものであった。さらに、副活物質としてMnO₂等のL iを含まない酸化物を用いた場合も負極にLiを付与 し、負極電位の立ち上がりを副活物質の放電途中に到達 させる設計を適用すると、過放電に対する効果は上記と 同様にすぐれたものとなった。従って、正極活物質とし てLiCoO₂を用い、負極に炭素質材料を用いる有機 電解液電池では、正極に3V以下の放電電位を有する副 活物質を加え、同時に負極の炭素質材料中に放電可能な Liを予め含む構成を用いれば、少なくとも過放電を経 験しても電池の特性を損なうことはないといえる。ここ で放電電位が3V以下の副活物質としては、上述の酸化 物系だけでなく、硫化物をはじめとするカルコゲン化合 物等もあるが、実際に酸化物以外のもので同様の試験を 行なった結果、過放電に対する効果も小さく、電池の貯 蔵性能を悪化させるなどの他の特性に対する悪影響の方 がむしろ著しかった。

【0024】 (実施例4) 次に、負極へのLiの付与量 に関する検討を行なった。正極にはLiMn2O4を添加 した上記実施例と同じものを用い、負極にはLi付与量 を炭素質材料1gに対して10mAh~100mAhと 変化させたものを用いた。その結果、Liの付与量が2 0mAh/g未満の場合、過放電後の容量回復率が低下 する傾向にあった。これは副活物質の添加量に関係なく 起こる現象で、この負極の場合は少なくとも20mAh /g以上のLi付与量の確保が必要であることがわかっ た。一般にLiをインターカレーションするタイプの炭 素質材料は、最初にインターカレーションしたLiのう ち一部のLiが炭素中に残存する非可逆容量分(リテン ション)をもっているといわれており、この非可逆容量 分は一定で、これが満たされている限り充放電容量が減 るものではないというものである。そこで、この種の電 池用負極材として提案されてきたいくつかの有望な炭素 質材料について検討した結果、このピッチ系球状黒鉛の 場合は1g当たりの非可逆容量分は約20mAh/gで あった。おそらくこの非可逆容量分を満たすことがこの 過放電特性を確保するための最小のLi付与量と考えら れる。

【0025】現在のところ本実施例で用いたピッチ系球 状黒鉛が容量の観点から最もすぐれていると考えている が、他の炭素質材料についても非可逆容量分はほとんど

10~20mAh/g程度なので、どのような炭素質材・ 料を使っても20mAh/g以上のLi付与量を確保す れば、過放電特性向上のための最小のLi付与量は満足 できると考えている。一方、Li付与量を増していった 場合、ある時点から過放電特性が低下するものが現れ た。この場合は副活物質の容量が尽きた後にも負極がし iを含んだ構成となったため、正極の電位が大きく卑な 方向へ落ち込んだ(正極の電位がLiに対して1.5V 以下となった) 正極の劣化によるものと考えられる。た だし、この場合は副活物質の添加量の調整でうまく設計 すればよいことなのでさほど問題ではない。元来副活物 質は通常の充放電量に寄与しないと考えると、電池の容 量確保の観点から副活物質の添加量は少ない程よいの で、少なくともばらつき許容範囲を考慮してLi付与量 と副活物質のバランス設計を行なうことになる。ただ し、最小のLi付与量の20mAh/g以上の確保は必 要である。

【0026】 (実施例5) 本実施例では負極炭素質材料 中へのLiの付与は極板を電気化学的に化成することに よって行なった。方法としては図7のように封口板5の 内側にプレス成型した負極4にリードを取りつけ、金属 Li極10とともに電解液11中で電解するというもの である。この方法は電気量の制御で付与量が定量的に把 握できるというメリットがあるが、工法としては繁雑で 実用性にはかける。特に、この手法はこのようなコイン 形電池の製造工程にさえ展開しがたいもので、スパイラ ル構造を有する円筒形電池ではさらに困難さが増すこと を考えると、好ましい手法ではない。そこで、この手法 と同じ効果を有し、かつ簡潔な手段について種々検討を 行なった。例えば、予めLiを含ませた炭素質材料で極 板を作る手法があるが、この材料が活性であるため極板 製造過程でかなりの制約を受け、むしろ困難であるとい うことがわかった。また極板状態で、Liを蒸着させる 方法、ブチルリチウム等の化合物と反応させる方法を試 みたが、いずれも困難なものであった。いくつもの検討 の中で最も簡単で、比較的効果があったのは本発明の所 定容量の金属リチウム片を極板の上に貼付して炭素質材 料中に拡散するという方法であった。この場合は、極板 の一部にLiを貼付してそのまま電池に組み立てるとい うもので、例えば極板に金属しi片を単に圧着するなど で実現でき、簡便さの点ですぐれている。さらに、過放 電試験の結果もほとんど先の電気化学的な化成方法での 結果(図6)と同等となり、すぐれたものであった。こ れは負極に貼付した金属L i が注液後の電解液との接触 で炭素質材料との間で局部電池を構成し、電気化学的に 金属Liが炭素質材料中にインターカレーションし、ほ

ぼ上記の電気化学的な化成で得られたものと同様の状態 となるためと考えられる。

【0027】この炭素質材料へのLi貼付法は簡単に実現できるので、スパイラル構造を有する円筒形電池においても試験した結果、本発明の構成を用いれば、先の実施例で用いたボタン形電池の結果とほとんど同じ効果が得られることがわかった。

【0028】なお、本実施例では溶質に過塩素酸リチウムを用いたが、他のリチウム含有塩、例えばホウフッ化リチウム、六フッ化ヒ酸リチウムなどを用いてもよく、電解液の溶媒にはプロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの混合溶媒の他、例えばエチレンカーボネートやブチレンカーボネートなどの炭酸エステル類、またテトラヒドロフランなどの炭酸エーテル類などの単独、または混合溶媒を用いても同様の効果が得られた。

#### [0029]

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明では機器に装着されたまま電池が過放電されても、再び充電することによって性能が回復するので、実用上きわめて有利でかつ高容量の非水電解液電池を提供しうる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】従来の電池における正、負極の過放電時の電位 挙動を示す図

【図2】従来の電池における正、負極の過放電時の電位 挙動を示す図

【図3】本発明の電池における正、負極の過放電時の電 位挙動を示す図

【図4】実施例に用いたコイン形電池の縦断面図

【図5】従来の電池の充放電電圧特性を示す図

【図6】本発明の電池の充放電電圧特性を示す図

【図7】電気化学的に負極板を化成する実験セルの概略 図

#### 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 正極ケース
- 3 チタンネット
- 4 負極
- 5 封口板
- 6 ステンレスネット
- 7 セパレータ
- 8 電解液
- 9 ガスケット
- 10 金属Li極
- 11 電解液

